

Talajoldat, vizes talajkivonatok és természetes vizek elektrolit-összetétele

(Szakirodalmi áttekintés a kémiai „speciation” módszerről)

A természetes vizek, a vizes talajkivonatok és a talajoldat fizikai-kémiai szempontból összetett elektrolitoldatoknak tekinthetők. Az ilyen típusú oldatokban az oldott komponensek, egymásra gyakorolt kölcsönhatásaik miatt, különböző formákban vannak jelen: mint „szabad” hidratált ionok, ionpárok, komplexek és molekulák. Ezeknek a részecskeformáknak (angolul „species”) a tulajdonságaival, az oldat fizikai-kémiai tulajdonságaira gyakorolt hatásaival egy, a fizikai és analitikai kémiának az utóbbi évtizedben kialakult új ága, a kémiai „speciation” foglalkozik [7, 11, 25, 43, 47, 49, 56, 72, 83, 88, 91, 100, 102].

Az összetett elektrolitoldatokban fennálló egyensúlyok leírása, az oldott részecskeformák meghatározása igen bonyolult feladat, mivel az összes komponens (beleértve az oldószert is) hat egymásra. Valamely komponens koncentrációjának és részecskeformáinak változása az összes többi változását maga után vonja [56].

Az utóbbi években ez a tudományág — felhasználva a fizikai kémia és az analitikai kémia újabb eredményeit — egyre nagyobb tért hódít a természetes vizek és a talajoldat kémiájával kapcsolatos kutatásokban [1, 2, 4, 5, 7, 9, 10, 11, 13, 19, 25, 27, 28, 30, 31, 43, 47, 49, 50, 53, 54, 56, 57, 65, 67, 68, 77, 78, 83, 88, 89, 91, 94, 95, 97, 98, 100, 102, 105]. Ennek oka az, hogy ezeknek az oldatoknak a fizikai-kémiai sajátosságait a komponenseknek a szokásos kémiai elemzésekkel mért ionkoncentrációi nem jellemzik kielégítően. Szükséges az egyes komponensek oldatban ténylegesen jelenlevő formáinak ismerete. E probléma egzakt megoldásától még igen távol vagyunk. BUFFLE [11] szerint a kémiai „speciation” még „gyermekkorát” éli, de máris több értékes információt nyújtott a természetes vizek és a talajoldat kémiai tulajdonságairól.

1. Az ionpárok és komplexek jellemzése

BJERRUM (cit. in [21, 24]) szerint az elektrolitoldatokban akkor jönnek létre ionpárok, ha az ellentétes töltésű ionok egy, a BJERRUM által feltételezett „kritikus” távolságra megközelítik egymást, és bizonyos időre az elektrosztatikai vonzás eredményeképpen összekapcsolódnak. Az ionpárok kinetikus egyensúlyban vannak a „szabad”, ionpárban nem kötött, hidratált ionokkal; ezek egymással való ütközése révén szakadatlanul képződnek és elbomlanak [24].

A BJERRUM-elmélet szerint azok az ellentétes töltésű ionok képeznek asszociátumot, melyek 1—1 vegyérték típusú elektrolitok oldatában 3,5 Å-nél, más típusúaknál 3,5 $|z_+z_-|$ Å-nél közelebb vannak egymáshoz (z_+ , ill. z_- a kation, ill. az anion töltése). A kritikus távolság 1—1 vegyértékű elektrolitoknál tehát igen kicsi, ezért ezek oldatában kevés ionpár képződhet. 2—2 vegyértékű elektrolitok oldatában a kritikus távolság már 14 Å, ezért a kétvegyértékű kationok a kétvegyértékű anionokkal nagy mennyiségben képeznek ionpárt [24, 51].

Azokra az ionokra, melyek e kritikus távolságon kívül helyezkednek el, a DEBYE—HÜCKEL-elmélet által leírt statisztikus eloszlás érvényes. A DEBYE—HÜCKEL-elmélet értelmében (cit. in [15, 24]) az elektrolitoldatokban az ionok elektrosztatikai kölcsönhatása: vonzása és taszítása (rendező hatása) és a rendezetlenség irányába ható termikus mozgás eredményeként

sajátos szerkezet, az ionok sajátos eloszlása alakul ki. Ez okozza e reális oldatok viselkedésének az ideálisétól való eltérését. Az eloszlás szakadatlanul változik, csak statisztikus átlaga tartós.

A DEBYE—HÜCKEL-elmélet értelmében minden iont ellentétes töltésű ún. „ionatmoszféra” vesz körül. Az ionatmoszféra vastagságát a „karakterisztikus” távolság jellemzi, mely statisztikus termodinamikai levezetéssel számítható. E számítás végeredménye az oldatnak az ideálistól való eltérését jellemző ionaktivitási együttható.

Amennyiben két ion az átlagos eloszlásnál közelebb kerül egymáshoz, és kölcsönös vonzásuk energiája nagyobb lesz a termikus mozgás átlagos energiájánál, átmenetileg kinetikus egységként viselkedő ionpár jön létre [24]. Az ionasszociáció BJERRUM-féle elmélete tehát az oldat ideálistól eltérő tulajdonságainak további (a DEBYE—HÜCKEL-elmélet által nem tárgyalt) eltéréseire próbál magyarázatot adni.

Az erős elektrolitoldatokban képződött ionpárok és a gyenge elektrolitok nem-disszociált molekulái közti fő különbséget a kötés milyensége okozza: az ionpárban a két ion elektronfelhője nem olvad össze, elkülönült marad (esetleg deformálva egymást), míg a molekulában a két ellentétes töltésű ion kovalens kötést képez közös elektronok segítségével [24].

Az ionpárképződés és a komplexképződés közt nehéz éles határvonalat húzni, ezért az ionpárokat gyakran komplexeknek is nevezik [11, 18, 35, 43, 56, 72, 86, 88, 104]. Egyes elméletek szerint (cit. in [24, 100]) az ún. külső szférájú asszociáció ($M^+(H_2O)_nX^-$) — amikor a kationt és aniont vízmolekulák választják el egymástól és hidratburkuk változatlan marad — tekinthető ionpárképződésnek. A belső szférájú asszociációt (M^+X^-), mely a vízmolekuláknak a két ion közül való kiszorulását és a hidratburkok összeolvadását jelenti — a komplexképződés kategóriájába sorolják. Az ionpárok és komplexek közti lényeges különbség elsősorban az, hogy a komplexben a központi fémion és az elektrondonor (elektronátadó) ligandum(ok) között koordinatív kötés létesül, s ezért a komplexek jóval stabilisabb vegyületek, mint az elektrosztatikai vonzással összekapcsolt ionpárok [7, 24, 53, 66, 75, 88, 91].

A nemesgáz-konfigurációjú kationok (elsősorban az alkálifémek és alkáliföldfémek kationjai) elektrosztatikusan kapcsolódnak az anionokhoz. A betöltetlen „d” pályákkal is rendelkező kationok az ionvegyértékek lekötésén túlmenően képesek bizonyos semleges vagy negatív töltésű csoportokat (ligandumokat) maguk köré gyűjteni, koordinációs komplexeket képezni.

A nagyméretű anionok (CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , melyek a talajoldatban és természetes vizekben a Cl^- -anionon kívül a legnagyobb koncentrációban fordulnak elő) nem tudják a kation hidratburkának vízmolekuláit helyettesíteni, ezért ionpárok képzésére hajlamosak. A kisebb méretű anionok (Cl^- , OH^-) komplexképzésre is képesek [24, 66, 91, 100].

A talaj folyadékfázisában és a természetes vizekben oldott szerves anyagok (főként a fulvosavak, huminsavak) karboxil- és fenolos hidroxilcsoportjaik segítségével képeznek komplexeket az oldatban levő kationokkal [10, 11, 12, 13, 14, 17, 26, 36, 45, 82, 83, 90, 91]. A szerves ligandum összetételén kívül e komplexek összetételét, stabilitását az oldat kémhatása, ionerőssége, a fém-ligandum arány is nagymértékben befolyásolja [12, 14, 17, 36, 83].

2. Főbb részecskeformák a talajoldatban és a természetes vizekben

2.1. Talajoldat

SPOSITO [88] szerint egy tipikus talajoldatban kb. 30 különböző komponens található számottevő koncentrációban, aminek következtében kb. 300 ionpár és komplex lehet az oldatban. Az ionasszociáció a talajoldatban jelentős mértékű a SO_4^{2-} és a legtöbb kation között; a CO_3^{2-} és HCO_3^- a kétvegyértékű kationokkal képez elsősorban ionpárt; savanyú kémhatású talajoldatban az OH^- — kis mennyisége ellenére is — az Al^{3+} - és Fe^{3+} -kationnal, lúgosban pedig egyes kétértékű kationokkal alkot asszociátumokat [8, 88]. VAN BREEMEN [103] savanyú szulfátos talajokban 33 részecskefajtát mutatott ki: elsősorban az alumínium SO_4^{2-} - és OH^- -

anionokkal képezett különböző asszociátumait. Az alkálifémek (Na^+ , K^+) csak nagyon sós talajokban képeznek ionpárokat [7]. Az ionasszociáció jelentős mértékű lehet a HPO_4^{2-} -anion és a kétvegyértékű kationok között [1, 5, 47, 104]. LINDSAY [43] külön hangsúlyozza, hogy a talajoldatban levő különböző vízoldható foszfátformák ionaktivitásainak számításakor figyelembe kell venni azok kationokkal való erős kötődését. A Cl^- elsősorban a nehézfém-kationokkal képez klorokomplexeit, de általában a talajoldatban ezek mennyisége elhanyagolható [88].

Az oldatban jelenlevő kismennyiségű szerves anyag is erősen befolyásolhatja az oldat részecskeeloszlását, minthogy ezek többnyire igen stabilis komplexeket alkotnak a kationokkal [11]. A komplexek stabilitása a $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ sorrendben csökken [90]. A Ca^{2+} is kapcsolódhat az oldatban levő szerves anyagokhoz, de pl. a Cu^{2+} jelenlétében nem tud „versenyezni” a ligandumért [12]. SCHNITZER és HANSEN [83] podzoltalaj B-szintjéből extrahált fulvosavaknak a Cu^{2+} -, Ni^{2+} -, Pb^{2+} -, Co^{2+} -, Mn^{2+} -, Zn^{2+} -, Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Fe^{3+} - és Al^{3+} -kationokkal való komplexképzését vizsgálta. Megállapították, hogy a komplexek csökkenő stabilitásainak sorrendje az erősen savanyú oldatban: $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+} = \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. A fulvosavakkal képzett komplexeket szerintük a növényi gyökerek és a mikroszervezetek könnyebben felvehetik, mint az EDTA-val alkotott komplexeket.

2.2. Természetes vizek

A legtöbb természetes víz, a tengervíz is beleértve, jelentős mennyiségű oldott szerves anyagot és kisebb mennyiségű, de több szempontból fontos szerves anyagot tartalmaz [69]. A természetes vizek sótartalma többnyire kisebb, mint a talajvízé. Fő oldott komponenseik: a Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} és SO_4^{2-} .

2.2.1. Édesvizek (folyók, tavak)

Ezek jóval higabb oldatok, mint akár a tengervíz, akár a talajkivonatok. Az ionok aránya is eltérő: pl. a Na^+/K^+ arány kb. hétszer kisebb, mint a tengervízben [69]. A kis sótartalom miatt az ionok asszociációja kismértékű az édesvizekben. A HCO_3^- , CO_3^{2-} és SO_4^{2-} -tartalmú ionpárok az anionok összes koncentrációjának csekély részét (4–5%-át) teszik ki, a Na^+ és K^+ pedig gyakorlatilag nem kötődik [91]. Szervesanyag-tartalmuk a tengervízénél nagyobb, és az leköti a kis mennyiségben jelenlevő Cu^{2+} -, Pb^{2+} -, Cd^{2+} - és Zn^{2+} -kationokat [25].

2.2.2. Tengervíz

A tengervíz kémiai összetételét és pH-ját szabályozó folyamatok megértéséhez több modellt állítottak fel, melyek közül a SILLÉN-féle óceánmodell a leginkább elfogadott [69, 91].

A tengervízben — az ionpárképzésen túlmenően — a komponensek elég jelentős mennyisége kötött komplexekben. Az ionpárok közül a MgSO_4 , NaSO_4 , MgHCO_3^+ , MgCO_3^0 és NaCO_3^- dominál [9]. A tengervízben a Cl^- nagy mennyisége miatt a kationok (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+) „szabad” ion koncentrációja sokkal nagyobb, mint az asszociációban nagymértékben résztvevő anionoké (SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-}). Az egyvegyértékű kationok gyakorlatilag nem alkotnak ionpárt, de a Ca^{2+} - és Mg^{2+} -kationoknak is csak kb. 10–15%-a kötődik. Ugyanakkor — a Cl^- kivételével — az anionok jelentős frakciója (a CO_3^{2-} koncentráció 91%-a, a SO_4^{2-} 46%-a, a HCO_3^- 31%-a) asszociátumban van jelen [28, 91]. (Ezzel szemben a szikes talajok oldatában, ahol az ionpárképzésben kismértékben résztvevő Na^+ -kation dominál, — a kationok és anionok közti töltésmérleg-egyensúly miatt —, a többi kation (Ca^{2+} , Mg^{2+}) asszociációja nagymértékű, míg az anionok viszonylag kevésbé vesznek részt ionpárok képzésében).

A tengervízben a F^- viszonylag stabilis komplexeket képez a Ca^{2+} - és Mg^{2+} -kationokkal. A borát és szilikát gyenge komplexeket alkot a fő kationokkal. A szerves talajfoszfát különböző formái azonban erősen kötődnek a kationokhoz a tengervízben; egyes becslések szerint a PO_4^{3-} 99%-a, a HPO_4^{2-} 44%-a képez stabilis asszociátumot a kationokkal [91].

2.2.3. Természetes sós vizek (pl. sós tavak)

Ezekben a nagy sókoncentrációjú oldatokban az oldott komponensek közti kölcsönhatások erősebbek, mint a tengervízben, továbbá bennük inkább komplexek, mint ionpárok képződnek [27]. A nagyobb méretű anionok (SO_4^{2-} , HCO_3^- és CO_3^{2-}) ionpárokat képeznek a kationokkal. A kisebb méretű anionok (Cl^- , OH^- , F^-) az átmeneti, ill. nehézfémekkel koordinációs komplexeket képeznek. Az erősen lúgos sós vizekben az alumínium, vas és molibdén — melyek az egyéb természetes vizekben csak nyomokban fordulnak elő kis oldhatóságuk miatt —, viszonylag nagy mennyiségben vannak jelen és stabilis komplexeket képeznek az OH^- -ionokkal. Ugyanez vonatkozik más elemekre is, pl. a titánra, nikketre, cinkre, vanádiumra és krómra is [100].

A sós vizekben különösen fontos a kémiai „speciation” módszer alkalmazása, mert segítségével a sós vizek más fázisokkal (a szilárd szilikátokkal, karbonátokkal, szulfátokkal, hidroxidokkal, vagy a gázhalmazállapotú anyagokkal) való lehetséges kölcsönhatásait (pl. a mállási folyamatok során) pontosabban lehet becsülni, mint előzőleg lehetséges volt [100].

3. A kémiai „speciation” alkalmazásának jelentősége

3.1. A környezetvédelmi analitikában

A környezetvédelmi analitika nagymértékben igényli az e módszer által nyújtott információkat, mivel a szennyező anyagok mérgező hatása, a fémek, mikro- és nyomelemek biológiai felvehetősége, a mérgező anyagokkal való kölcsönhatások milyensége nagymértékben függ e komponensek oldatban jelenlévő tényleges részecskeformáitól és azok koncentrációjától [11, 91].

Az erőművek által kibocsátott kén-dioxid és különböző nitrogén-oxidok hatására keletkező savanyú esők igen nagy veszélyt jelentenek környezetünkre. Ezek az esők egyrészt egy sor mérgező vegyületet is tartalmaznak oldott állapotban, másrészt közvetve, a talajon keresztül is kifejtik káros hatásukat, oldatba viszik, mobilizálják a nehézfémeket (Pb, Cd, Mn, Zn, Cu), melyek így toxikus koncentrációban halmozódhatnak fel. Ez főleg a kis pufferkapacitású (homok), vagy már eredetileg gyengén savanyú talajoknál (pl. erdőtalajoknál) fordul elő leggyakrabban. Ezeknek a fémeknek a felhalmozódása a mérgező szintig veszélyt jelent a talajban élő szervezetekre, a növényekre és közvetve az emberre is [49]. E hatások pontosabb vizsgálata lehetséges, ha a vizsgálandó mintáknak nemcsak az elemi összetételét, nyomelemtartalmát ismerjük, hanem komponenseiknek az oldatban ténylegesen jelenlévő formáit és azok koncentrációit is.

3.2. A talajkémiai vizsgálatokban

SPOSITO [88] hangsúlyozza a kémiai „speciation” jelentőségét a talajkémiaiában:

- a talajban jelenlévő gyengén oldódó sók (pl. kalcit) ionaktivitási szorzatának számításakor;
- a talajba juttatott vagy jutó szilárd és folyékony anyagok (pl. műtrágyák, szerves trágyák, szennyvizek) hatásának pontosabb ismeretéhez.

BOHN [7] ugyancsak hangsúlyozza az ionpár- és komplexképződés figyelembevételének fontosságát az oldódási és kicsapódási folyamatokban. Pl. a CaSO_4^0 - és CaCO_3^0 -ionpárok figyelembevételével magyarázatot lehet adni a talajvizek és öntözővizek CaCO_3 -tal való látszólagos túltelítettségére. LANGMUIR [41] a talajvíz kalcittal és dolomittal való telítettségének számításához vette figyelembe a CaSO_4^0 -, MgSO_4^0 - és MgHCO_3^+ -ionpárok hatását.

Az oldódási—kicsapódási egyensúlyokat tekintve elmondható, hogy ha az oldott komponens aktivitása valamely okból csökken, ezt oldhatóságának növekedése kíséri [51, 91]. Az oldat ionerősségének növekedésével az ionok aktivitási együtthatója csökken, ezért a gyengén oldódó sók oldhatósága nő.

Igen tömény oldatokban azonban, amikor az aktivitási együttható értéke 1-nél nagyobb is lehet, a só oldhatósága ismét csökken, és ez az ismert „kísorás” jelenségéhez vezet. Ezzel azonban

a természetben általában csak igen tömény sós vizek, valamint nagy sótartalmú szikes talajok oldata esetén kell számolni.

Az ionpárhépződés hatása az oldhatóságra kettős. Általában a domináló hatás az, (minthogy az adott só ionjai egymással és az oldatban jelenlevő egyéb ionokkal ionpárokat képeznek), hogy az ionok aktivitása csökken, ami növeli a só oldhatóságát [9, 32, 62]. Másrészt, az ionpárhépződésnek az oldat ionerősségét csökkentő hatása miatt, az ionok aktivitási koefficiensei kismértékben nőnek, ami a só oldhatóságát csökkenti a

$$K_{sp} = c_k \gamma_k c_a \gamma_a$$

egyenlet értelmében, ahol

- K_{sp} = a só termodinamikai oldhatósági szorzata, konstans érték;
 c_k és c_a = az oldódó só kationjának és anionjának mólkoncentrációja;
 γ_k és γ_a = a kation és anion aktivitási koefficiense.

Az aktivitási koefficiensek növekedése az egyenlet szerint tehát maga után vonja a c -értékek, azaz a só oldhatóságának csökkenését.

Az ionpárhépződés oldhatóságra gyakorolt fenti két ellentétes hatásának eredője az oldat kémiai összetételétől függ. A gyengén oldódó sók oldhatóságának becslésekor az oldhatósági szorzaton kívül az oldatban végbemenő egyéb folyamatokat, egyensúlyokat, az ionok elektrosztatikai kölcsönhatásait is figyelembe kell venni. A talajban jelenlevő gyengén oldódó sók, vagy talajjavító anyagként, ill. műtrágyával a talajba juttatott sók oldódási egyensúlyait, az ionok elektrosztatikai kölcsönhatásainak az oldódásra-kicsapódásra gyakorolt befolyását sok szerző vizsgálta [4, 5, 19, 29, 32, 41, 43, 47, 52, 58, 59, 60, 62, 67, 73, 74, 92, 93, 95, 96, 104].

A növények tápanyagfelvételének vizsgálatakor szintén értékes információkat ad a kémiai „speciation” módszere. A foszfor, valamint a mikrotápanyagok kémiájában van ennek különösen nagy jelentősége [1, 5, 43, 49, 91, 104]. A talajoldat és a növényi gyökér kölcsönhatásainak vizsgálatával kapcsolatban is találhatók adatok a szakirodalomban. PL. LYLE és ADAMS [44] a gyökerek növekedésének előrebecsléséhez az ionpárok levonásával számított ionaktivitás-értékeket vette figyelembe. A növények $H_2PO_4^-$, K^+ , NO_3^- , NH_4^+ , ill. Ca^{2+} -felvétele és a telítési talajkivonatok ionaktivitás-értékei közti kvantitatív összefüggésekkel kapcsolatos vizsgálatok is történtek [99]. KHASAWNEH [39] kritikailag tekintette át a növény tápanyagfelvétele és az oldatban levő ionok aktivitása közti összefüggésekkel foglalkozó angol nyelvű szakirodalmat.

Az oldatban ténylegesen jelenlevő részecskeformák ismerete a talaj szilárd- és folyadékfázisa közti ioncsere-egyensúlyok pontosabb értékelését is lehetővé teszi [2, 19, 89]. A talajoldatban a „szabad” ionok aránya az egyvegyértékűek javára „tolódik el” a kétvegyértékű ionok nagyobb mértékű ionpárhépzése és kisebb aktivitási koefficiense miatt. Ennek pl. a talajok szikesedése, ill. a szikes talajok javítása során lejátszódó fáziskölcsönhatások vizsgálatánál van jelentősége. Az előbb említett „eltolódás” miatt az oldat nátrium adszorpció aránya (SAR) valójában nagyobb, mint a mért ionkoncentrációk alapján várható lenne [2, 19, 78, 89].

RÉDLY és DARAB [81] kimutatta, hogy szikes talajok esetén a Na^+ -kétvegyértékű kationok közti ioncsere Na^+ -ra vonatkozó szelektivitási állandóját túlbecsüljük, ha a „szabad” ionok aktivitása helyett az ionok mért koncentrációit használjuk az ioncsere-egyensúly jellemzésére. NAKAYAMA [64], RAO és munkatársai [78], valamint VAN BEEK [101] kimutatták, hogy az oldat nátrium adszorpció aránya és a szilárd fázison adszorbeálódott kicserélhető nátrium relatív mennyisége közti összefüggést az ionpárhépződés figyelembevételével kell megadni.

HELFFERICH [34] szerint az ioncsere-egyensúlyok anomáliáit az adszorbenssel egyensúlyt tartó oldatban fennálló ionasszociáció is előidézhetheti. Ugyancsak figyelembe vette az ionpárhépzést SINGH és TURNER [87] az Al^{3+} — Ca^{2+} és Fe^{3+} — Ca^{2+} ioncsere tanulmá-

nyozásánál. HEALD [33] szerint egy adott ionnak az ioncserélő diffúz kettős rétegében és ionpárban részt vevő mennyiségének aránya állandó és az ionra jellemző érték. SHAINBERG és KEMPER [84] ennek alapján vizsgálta az alkálifémek adszorpcióját montmorilloniton. Az ioncsere egyensúlyi állandóját az ionpárképzést figyelembe véve számították.

4. Számítási modellek az oldott részecskeformák mennyiségi megoszlásának becslésére

A „szabad” ionok, ionpárok és komplexek mennyisége közvetlenül nem határozható meg az oldatban, mivel a kémiai elemzések (pl. sav—bázis, vagy csapadékos titrálások, lángfotometriás vagy atomabszorpciós mérések stb.) során az ionpárok elbomlanak. Jelenleg az oldatok fizikai-kémiai tulajdonságairól a leghűbb képet úgy kaphatjuk, hogy az oldott komponensek mért ionkoncentrációiból kiindulva, termodinamikai alapokon nyugvó kémiai modelleket használunk az oldott komponensek egymásra gyakorolt kölcsönhatásainak és a részecskeformák oldatban való eloszlásának számítására. E sokszor bonyolult modellek számítását a számítógépes technika teszi lehetővé, melynek alkalmazása az elektrolitoldatok kémiájának fejlődését nagymértékben elősegítette [1, 19, 28, 31, 40, 42, 46, 53, 54, 55, 61, 67, 68, 71, 72, 95, 105]. Ezek a modellek egyelőre durva közelítések; egyrészt mivel az oldatban minden kölcsönhatást nem tudunk figyelembe venni, másrészt mivel a kémiai irodalomban, kézikönyvekben szereplő egyensúlyi állandókat más körülmények között, más közegben határozták meg, mint amilyen a talajoldatok, ill. természetes vizek összetétele [11].

Az egyensúlyi állandók mérése elsősorban azon alapul, hogy az ionok elektrosztatikai kölcsönhatása megváltoztatja az elektrolitoldatok fizikai-kémiai tulajdonságait (elektromos vezetőképességét, oldhatósági egyensúlyait, optikai tulajdonságait, pl. fényabszorpcióját stb. [3, 18, 21, 24, 37, 40, 48, 63, 65, 66]).

A talajoldatban és a természetes vizekben előforduló ionpárok és komplexek egyensúlyi állandóit fizikai-kémiai kézikönyvek és talajkémiai közlemények tartalmazzák [1, 21, 27, 28, 35, 43, 47, 49, 51, 66, 70, 75, 86, 88, 91, 100].

A számítási modellekhez az egyensúlyi állandók mellett szükséges az ionok és ionpárok aktivitási koefficienseinek ismerete. Általában a DEBYE—HÜCKEL-egyenletet vagy annak módosított változatait (a GUGGENHEIM- vagy DAVIES-egyenletet), vagy MAC INNES módszerét (a „mean salt” módszert) használják [24, 27, 43, 91, 100]. Lehetőség van továbbá egyes ionok aktivitásának direkt potenciometriás meghatározására, vagy az aktivitási koefficienseknek közvetett úton, az oldhatóságból való meghatározására [6, 8, 15, 16, 20, 22, 23, 30, 38, 65, 76, 77, 80, 85, 97, 98]. Mindegyik módszer előnyeit, hátrányait figyelembe kell venni az eredmény értékelésénél [100].

A modellekben az ionpárok aktivitási koefficiensét gyakran 1-nek veszik [1, 53, 93], de többen megpróbálták pontosabban számítani értékét [15, 27, 28, 51, 54, 68, 79, 102].

Összefoglalva megállapítható, hogy a kémiai „speciation” módszer széles körben kerül alkalmazásra a modern talajkémia legkülönbözőbb problémáinak gyakorlati és alapkutatás jellegű vizsgálatánál. Ezen keresztül egyik eszköze lehet a talajban lejátszódó anyagforgalmi folyamatok részletesebb megismerésének.

Irodalom

- [1] ADAMS, F.: Ionic concentrations and activities in soil solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**, 420—426. 1971.
- [2] ALZUBAIDI, A. & WEBSTER, G. R.: Ion pairs in a solonchic soil. *Can. J. Soil Sci.* **63**, 479—484. 1983.
- [3] BELL, R. P. & GEORGE, J. H. B.: The incomplete dissociation of some thallos and calcium salts at different temperatures. *Trans. Faraday Soc.* **49**, 619—627. 1953.
- [4] BENNETT, A. C. & ADAMS, F.: Solubility and solubility product of gypsum in soil solutions and other aqueous solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**, 288—291. 1972.
- [5] BENNETT, A. C. & ADAMS, F.: Solubility and solubility product of dicalcium phosphate dihydrate in aqueous solutions and soil solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40**, 39—42. 1976.
- [6] BERNER, R. A.: Activity coefficients of bicarbonate, carbonate and calcium ions in sea water. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **29**, 947—965. 1965.
- [7] BOHN, H. L., MCNEAL, B. L. & O'CONNOR, G. A.: *Soil chemistry*. J. Wiley & Sons. New York. 1979.
- [8] BOLT, G. H.: *Soil chemistry. B. Physico-chemical models*. Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam. 1982.
- [9] BRESLER, E., MCNEAL, B. L. & CARTER, D. L.: *Saline and sodic soils Principles — Dynamics — Modeling*. Springer-Verlag. Berlin. 1982.
- [10] BUFFLE, J.: A critical comparison of studies of complex formation between copper (II) and fulvic substances of natural waters. *Analyt. chim. Acta* **118**, 29—44. 1980.
- [11] BUFFLE, J.: Speciation of trace elements in natural waters. *Trends in analytical chemistry*. **1**, 90—95. 1981.
- [12] BUFFLE, J. et al.: Study of the complex formation of copper (II) by humic and fulvic substances. *Analyt. chim. Acta* **116**, 255—274. 1980.
- [13] BUFFLE, J., GRETER, F. L. & HAERDI, W.: Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes. *Analyt. Chem.* **49**, 216—222. 1977.
- [14] BUFFLE, J., TESSIER, A. & HAERDI, W.: Interpretation of trace metal complexation by aquatic organic matter. In: *Complexation of trace metals in natural waters*. (Eds.: KRAMER, C. J. M. & DUINKER, J. C.) 301—316. Martinus Nijhoff—Dr. W. Junk Publishers. The Hague. 1984.
- [15] BUTLER, J. N.: *Ionic equilibrium. A mathematical approach*. Addison-Wesley Publishing Co. Massachusetts. 1964.
- [16] BUTLER, J. N. & HUSTON, R.: Activity coefficients and ion pairs in the systems sodium chloride — sodium bicarbonate — water and sodium chloride — sodium carbonate — water. *J. Phys. Chem.* **74**, 2976—2983. 1970.
- [17] CHEAM, V.: Chelation study of copper (II): fulvic acid system. *Can. J. Soil Sci.* **53**, 377—382. 1973.
- [18] CHUGHTAI, A., MARSHALL, R. & NANCOLLAS, G. H.: Complexes in calcium phosphate solutions. *J. Phys. Chem.* **72**, 208—211. 1968.
- [19] DARAB, K., CSILLAG, J. & PINTÉR, I.: Studies on the ion composition of salt solutions and of saturation extracts of salt-affected soils. *Geoderma* **23**, 95—111. 1980.
- [20] DARAB K., RÉDLY L.-né & CSILLAG J.: Az ionaktivitás mérése és számítása szikes talajok telítési kivonatában. *Agrokémia és Talajtan* **28**, 399—410. 1979.
- [21] DAVIES, C. W.: *Ion association*. Butterworths. London. 1962.
- [22] DOIRON, E. B. & CHAMBERLAND, E.: Rapid determination of exchangeable calcium in soil with the calcium electrode. *Comm. in Soil Sci. and Plant Analysis*. **4**, 205—209. 1973.
- [23] EL-SWAIFY, S. A. & GAZDAR, M. N.: Evaluating the use of Na^+ , Ca^{2+} and divalent cation electrodes in some soil extracting solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **33**, 665—667. 1969.
- [24] ERDEY-GRÚZ, T.: Az oldott ionok egymás közötti kölcsönhatása. (In ERDEY-GRÚZ, T.: *Transzportfolyamatok vizes oldatokban*.) 357—399. Akadémiai Kiadó, Budapest. 1971.
- [25] FLORENCE, T. M. & BATLEY, G. E.: Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters, with special reference to copper, lead, cadmium and zinc. *Talanta* **24**, 151—158. 1977.
- [26] GAMBLE, D. S. & SCHNITZER, M.: The chemistry of fulvic acid and its reactions with metal ions. In: *Trace metals and metal-organic interactions in natural waters* (Ed.: SINGER, P. C.) 265—302. Ann Arbor Sci., Michigan. 1973.
- [27] GARRELS, R. M. & CHRIST, C. L.: *Solutions, minerals and equilibria*. Harper-Row. New York. 1965.

- [28] GARRELS, R. M. & THOMPSON, M. E.: A chemical model for sea water at 25 °C and one atmosphere total pressure. *Amer. J. Sci.* **260**, 57—66. 1962.
- [29] GOERTZEN, J. O. & OSTER, J. D.: Potentiometric titration of sulfate in water and soil extracts using a lead electrode. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**, 691—693. 1972.
- [30] GRIFFIN, R. A. & JURINAK, J. J.: Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts. *Soil Sci.* **116**, 26—30. 1973.
- [31] HASSETT, J. J. & JURINAK, J. J.: Effect of ion-pair formation on calcium and magnesium ion activities in aqueous carbonate solutions. *Soil Sci.* **111**, 91—94. 1971.
- [32] HASSETT, J. J. & JURINAK, J. J.: Effect of Mg^{2+} ion on the solubility of solid carbonates. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**, 403—406. 1971.
- [33] HEALD, W. R., FRERE, M. H. & DE WIT, C. T.: Ion adsorption on charged surfaces. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **28**, 622—627. 1964.
- [34] HELFFERICH, F.: Ion exchange. McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. New York. 1962.
- [35] HELGESON, H. C.: Thermodynamics of complex dissociation in aqueous solution at elevated temperatures. *J. Phys. Chem.* **71**, 3121—3136. 1967.
- [36] HIRATA, S.: Stability constants for the complexes of transition-metal ions with fulvic and humic acids in sediments measured by gel filtration. *Talanta*. **28**, 809—815. 1981.
- [37] JACOBSON, R. L. & LANGMUIR, D.: Dissociation constants of calcite and $CaHCO_3^+$ from 0 to 50 °C. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. **38**, 301—318. 1974.
- [38] JUDINA, L. P. & GAVRILOVA, G. K.: Opredelenie aktivnoszti ionov Cl, Na i Ca potenciometriceszkim metodom i raszcsot ih koncentracij. *Pocsvovedenie*. (5) 144—150. 1977.
- [39] KHASAWNEH, F. E.: Solution ion activity and plant growth. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**, 426—436. 1971.
- [40] LAFON, G. M.: Calcium complexing with carbonate ion in aqueous solutions at 25 °C and 1 atmosphere. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. **34**, 935—940. 1970.
- [41] LANGMUIR, D.: The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. **35**, 1023—1045. 1971.
- [42] LEGGET, D. J.: Machine computation of equilibrium concentrations — some practical considerations. *Talanta*. **24**, 535—542. 1977.
- [43] LINDSAY, W. L.: Chemical equilibria in soils. J. Wiley & Sons. New York. 1979.
- [44] LYLE, E. S. & ADAMS, F.: Effect of available soil calcium on taproot elongation of loblolly pine seedlings. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**, 800—805. 1971.
- [45] MANTOURA, R. F. C. & RILEY, J. P.: The use of gel filtration in the study of metal binding by humic acids and related compounds. *Analyt. chim. Acta*. **78**, 193—200. 1975.
- [46] MARION, G. M. & BABCOCK, K. L.: Predicting specific conductance and salt concentration in dilute aqueous solutions. *Soil Sci.* **122**, 181—187. 1976.
- [47] MARION, G. M. & BABCOCK, K. L.: The solubilities of carbonates and phosphates in calcareous soil suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**, 724—728. 1977.
- [48] MARTŰNOVA, O. I., VASZINA, L. G. & POZDNIJAKOVA, SZ. A.: Opredelenie konsztant diszszociacii ionnŰh par $CaOH^+$, $CaHCO_3^+$ i $CaCO_3^0$ v intervale temperatur 22—98 °C. *Dokl. Akad. Nauk. SzSzSzR*. **202**, (6) 1337—1340. 1972.
- [49] MATTIGOD, S. V. & SPOSITO, G.: Estimated association constants for some complexes of trace metals with inorganic ligands. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**, 1092—1097. 1977.
- [50] MATVEEVA, N. P. & LEVCSENKO, V. M.: Vlijanie obrazovanija ionnŰh par na sztepen' naszŰscsennozsti karbonatom kal'cija prirodnŰh vod. *Gidr. Inszt. (Novocserkaszszi) Hidrohimeszskie materialŰ*. **LIX**, 127—133. 1972.
- [51] MEITES, L., PODE, J. S. F. & THOMAS, H. C.: Are solubilities and solubility products related? *J. Chem. Educ.* **43**, 667—672. 1966.
- [52] MINKIN, M. B. & ENDOVICKIJ, A. N.: Karbonatno-kal'cievov ravnoveszie v pocsvennŰh rasztvorah szoloncov. *Pocsvovedenie*. (9) 125—132. 1978.
- [53] MINKIN, M. B., ENDOVICKIJ, A. P. & LEVCSENKO, V. M.: Aszszociacija ionov v pocsvennŰh rasztvorah. *Pocsvovedenie*. (2) 49—58. 1977.
- [54] MIRONENKO, E. V., PACSEPSZKIJ, JA. A. & PONIZOVSKIJ, A. A.: Modelirovanie maszszoobmena faz pocsv na osznove termodinamicseszkij uravnenij fiziko-himeszszkih ravnoveszij (MaterialŰ po matematicseszkomu obeszpecseniju EVM. Ekomodel'). **5**. Puscino. 1981.

- [55] MOREL, F. & MORGAN, J.: A numerical method for computing equilibria in aqueous chemical systems. *Environ. Sci. Technol.* **6**, 58—67. 1972.
- [56] MOREL, F., McDUFF, R. E. & MORGAN, J. J.: Interactions and chemostasis in aquatic chemical systems: Role of pH, pE, solubility and complexation. In: *Trace metals and metal-organic interactions in natural waters*. (Ed.: SINGER, P. C.) 157—200. Ann Arbor Sci., Michigan. 1973.
- [57] MOREL, F. M. M. et al.: Fate of trace metals in Los Angeles county wastewater discharge. *Environ. Sci. Technol.* **9**, 756—761. 1975.
- [58] MURATOVA, V. SZ., PACSEPSZKIJ, JA. A. & PONIZOVSKIJ, A. A.: O rasztvorimoszti gipsza v pocsvennüh rasztvorah i vodnüh vüjazskah iz gipszonosznüh gorizontov pocsv. *Pocsvovedenie*. (5) 91—101. 1980.
- [59] NAKAYAMA, F. S.: Calcium activity, complex and ion-pair in saturated CaCO_3 solutions. *Soil Sci.* **106**, 429—434. 1968.
- [60] NAKAYAMA, F. S.: Theoretical consideration of the calcium sulfate — bicarbonate — carbonate interrelation in soil solution. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **33**, 668—672. 1969.
- [61] NAKAYAMA, F. S.: Sodium bicarbonate and carbonate ion-pairs and their relation to the estimation of the first and second dissociation constants of carbonic acid. *J. Phys. Chem.* **74**, 2726—2728. 1970.
- [62] NAKAYAMA, F. S.: Problems associated with the determination and application of the solubility product constant. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**, 442—445. 1971.
- [63] NAKAYAMA, F. S.: Magnesium complex and ion-pair in $\text{MgCO}_3\text{—CO}_2$ solution system. *J. Chem. Eng. Data*. **16**, 178—181. 1971.
- [64] NAKAYAMA, F. S.: Evaluation of the sodium — calcium exchange constants in chloride and sulfate soil systems by the associated and non-associated models. *Soil Sci.* **119**, 405—410. 1975.
- [65] NAKAYAMA, F. S. & RASNICK, B. A.: Calcium electrode method for measuring dissociation and solubility of calcium sulfate dihydrate. *Anal. Chem.* **39**, 1022—1023. 1967.
- [66] NANCOLLAS, G. H.: *Interactions in electrolyte solutions*. Elsevier, Amsterdam. 1966.
- [67] OSTER, J. D. & MCNEAL, B. L.: Computation of soil solution composition variation with water content for desaturated soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**, 436—442. 1971.
- [68] PACSEPSZKIJ, JA. A. & PONIZOVSKIJ, A. A.: O raszcsote aktivnosztej ionov v pocsvennüh rasztvorah. *Pocsvovedenie*. (1) 52—61. 1980.
- [69] PAPP S.: *Szervetlen kémia II*. Tankönyvkiadó. Budapest. 1983.
- [70] PARSONS, R.: *Handbook of electrochemical constants*. Butterworths. London. 1959.
- [71] PAUL, J. L., TANJI, K. K. & ANDERSON, W. D.: Estimating soil and saturation extract composition by a computer method. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **30**, 15—17. 1966.
- [72] PERRIN, D. D. & SAYCE, I. G.: Computer calculation of equilibrium concentrations in mixtures of metal ions and complexing species. *Talanta*. **14**, 833—842. 1967.
- [73] PONIZOVSKIJ, A. A., ORLOVA, V. T. & PACSEPSZKIJ, JA. A.: Raszcsot rasztvorimoszti kal'cita v sziszteme $\text{CaCO}_3\text{—CaSO}_4\text{—NaCl—H}_2\text{O}$ pri 25 °C i parcial'nüh davlenijah CO_2 do 1 atm. *Zsurn. Neorg. Himii*. **25**, 3138—3143. 1980.
- [74] PONIZOVSKIJ, A. A., PACSEPSZKIJ, JA. A. & ASCSJA, T. O.: Rasztvorimoszt' gipsza i kal'cita v pocsvennüh rasztvorah, vodnüh vüjazskah i fil'tratah, polucsvennüh pri promüvanii pocsv. *Vesztn. Moszk. UN.-TA. Szer.* **17**, Pocsvovedenie. (3) 58—62. 1983.
- [75] PRUE, J. E.: *Ionic equilibria*. Pergamon Press. Oxford. 1966.
- [76] PUNGOR, E. & TÓTH, K.: Ion selective membrane electrodes. *The Analyst*. **95**, 625—648. 1970.
- [77] PYTKOWICZ, R. M., DUELL, I. W. & CONNORS, D. N.: Magnesium ions: activity in seawater. *Science*. **152**, 640—642. 1966.
- [78] RAO, T. S., PAGE, A. L. & COLEMAN, N. T.: The influence of ionic strength and ion-pair formation between alkaline-earth metals and sulfate on Na-divalent cation-exchange equilibria. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **32**, 639—643. 1968.
- [79] REARDON, E. J. & LANGMUIR, D.: Activity coefficients of MgCO_3^0 and CaSO_4^0 ion pairs as a function of ionic strength. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. **40**, 549—554. 1976.
- [80] RÉDLY L.-NÉ: Ionszelektív elektródok alkalmazása ionaktivitás közvetlen mérésére talajtani és agrokémiai vizsgálatokban. *Agrokémia és Talajtan*. **25**, 191—204. 1976.
- [81] RÉDLY, M. & DARAB, K.: The evaluation of physico-chemical processes from the point of view of alkali soil amelioration. *Agrokémia és Talajtan*. **30**, Suppl. 178—188. 1981.
- [82] REUTER, J. H. & PERDUE, E. M.: Importance of heavy metal — organic matter interactions in natural waters. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. **41**, 325—334. 1977.

- [83] SCHNITZER, M. & HANSEN, E. H.: Organo-metallic interactions in soils: 8. An evaluation of methods for the determination of stability constants of metal — fulvic acid complexes. *Soil Sci.* **109**, 333—340. 1970.
- [84] SHAINBERG, I. & KEMPER, W. D.: Ion exchange equilibria on montmorillonite. *Soil Sci.* **103**, 4—9. 1967.
- [85] SHATKAY, A.: Activity coefficients of calcium ions in mixed solutions. *J. Phys. Chem.* **71**, 3858—3861. 1967.
- [86] SILLÉN, L. G. & MARTELL, A. E.: Stability constants of metal-ion complexes. I. The Chem. Soc., London. 1964.
- [87] SINGH, S. S. & TURNER, R. C.: Sulfate ions and cation exchange reactions with clays. *Can. J. Soil Sci.* **45**, 271—279. 1965.
- [88] SPOSITO, G.: The thermodynamics of soil solutions. Clarendon Press. Oxford. 1981.
- [89] SPOSITO, G. & MATTIGOD, S. V.: On the chemical foundation of the sodium adsorption ratio. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**, 323—329. 1977.
- [90] STEVENSON, F. J.: Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method. *Soil Sci.* **123**, 10—17. 1977.
- [91] STUMM, W. & MORGAN, J. J.: Aquatic chemistry. J. Wiley & Sons. New York. 1981.
- [92] SZABOLCS I. & DARAB K.: Szulfátvegyületek szerepe a szikes talajok képződésében és tulajdonságaiban. *Agrokémia és Talajtan.* **29**, 113—134. 1980.
- [93] TANJI, K. K.: Solubility of gypsum in aqueous electrolytes as affected by ion association and ionic strengths up to 0.15 M and at 25 °C. *Environ. Sci. Technol.* **3**, 656—661. 1969.
- [94] TANJI, K. K.: Predicting specific conductance from electrolytic properties and ion association in some aqueous solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **33**, 887—890. 1969.
- [95] TANJI, K. K. et al.: A computer method for predicting salt concentrations in soils at variable moisture contents. *Hilgardia*. **38**, 307—318. 1967.
- [96] TANJI, K. K. et al.: Computer simulation analysis on reclamation of salt-affected soils in San Joaquin Valley, California. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**, 127—133. 1972.
- [97] THOMPSON, M. E.: Magnesium in sea water: an electrode measurement. *Science*. **153**, 866—867. 1966.
- [98] THOMPSON, M. E. & ROSS, J. W.: Calcium in sea water by electrode measurement. *Science*. **154**, 1643—1644. 1966.
- [99] TOLNER L., SZÉKELY G. & BICZÓK Gy.: Biomatematikai modellezés módszertani problémái talaj biotesztek értelmezésénél. In: Számítástechnikai és kibernetikai módszerek alkalmazása az orvostudományban és a biológiában. (Szerk.: GYÖRI I. et al.) A Neumann János Számítógéptudományi Társaság 11. Kollokviuma. 139—145. Szeged. 1982.
- [100] TRUESDELL, A. H. & JONES, B. F.: Ion association in natural brines. *Chem. Geol.* **4**, 51—62. 1969.
- [101] VAN BEEK, C. G. E. M. & BOLT, G. H.: The relationship between the composition of the exchange complex and the composition of the soil solution. *Ecological studies. Analysis and Synthesis.* **4**, 379—388. 1973.
- [102] VAN BREEMEN, N.: Calculation of ionic activities in natural waters. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **37**, 101—107. 1973.
- [103] VAN BREEMEN, N.: Dissolved aluminium in acid sulfate soils and in acid mine waters. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **37**, 694—697. 1973.
- [104] WEBBER, M. D. & RACZ, G. J.: Soluble complexes in the systems dicalcium phosphate dihydrate or dimagnesium phosphate trihydrate equilibrated with aqueous salt solutions. *Can. J. Soil Sci.* **50**, 243—253. 1970.
- [105] ZAVODNOV, Sz. Sz.: Raszcsot naszucsennoszti poverhnosztnüh vod karbonatom kal'cija sz ucsotom komplekszoobrazovanija (na primere oz. Balhas). *Gidr. Inszt. (Novocserkaszk), Gidrohimičeszkije materialü.* **LVII**, 107—115. 1971.

CSILLAG JULIANNA
MTA Talajtani és Agrokémiai
Kutató Intézete, Budapest

Érkezett: 1984. november 19.